

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ПОВЕРХНОСТЬ

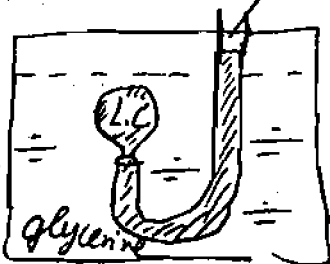
(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

*("Poverkhnost",
which means
"Surface")*

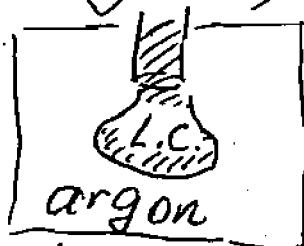
МОСКВА • 1990

The surface tension σ vs temperature have been measured for the free surface (Liq. crystal / argon) and for Liq. crystal / glycerine interface.
 Materials: 50CB and 80CB (pentyloxycyan biphenyl, octyloxy CB)
 Method: pendant drop:

or



one measures the parameters of the drop shape and then determines σ .



The results are shown by Fig. There are some peculiarities:

$\frac{d\sigma}{dT}$ changes the sign in the vicinity of N-I-N_A transitions, which can be explained by the additional ordering of the surface in comparison with the bulk.

P.S. The orientation of LC molecules at the LC-argon interface was determined as normal (does not change with temperature) and at LC-glycerine as always tangential.

УДК 532.612.4

© 1990

Лаврентович О. Д., Таразан Л. Н.

see p. 44

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛ — ИЗОТРОПНАЯ СРЕДА

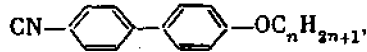
Экспериментально получены температурные зависимости поверхностного натяжения двух жидкокристаллических соединений 50ЦБ и 80ЦБ на свободной поверхности и на границе с глицерином. Поверхностное натяжение определяли методом висящей капли. Показано, что величина поверхностного натяжения и поведение температурных зависимостей этого параметра зависят от граничных условий. Аномалии температурных зависимостей поверхностного натяжения качественно могут быть объяснены существованием приповерхностных упорядоченных состояний различной природы. Для полного понимания поведения поверхностного натяжения необходимо исследование конкретных механизмов их возникновения.

В последние годы выполнен большой объем исследований характера ориентации жидких кристаллов (ЖК) на границе с различными средами [1]. Однако для полного понимания процессов упорядочения ЖК на границе эти данные необходимо дополнить представлениями о поведении такого важного параметра, как поверхностное натяжение σ . Имеющиеся экспериментальные результаты, во-первых, немногочисленны, во-вторых, относятся в основном к частным ситуациям свободной поверхности ЖК [2, 3] или к поверхности раздела ЖК — собственный изотропный расплав [4], в-третьих, весьма противоречивы. Например, в ряде работ наблюдался аномальный рост σ с температурой T ; по данным других работ такие аномалии отсутствуют (подробнее см. [1, 2]). Возможными причинами расхождений являются несовершенство методик определения σ , наличие примесей, неоднородность граничных условий, проведение эксперимента в неравновесных условиях. Это не позволяет надежно установить ни абсолютное значение σ , ни его зависимость от таких параметров, как температура или направление ориентации молекул на поверхности раздела.

Цель настоящей работы — изучение температурных характеристик σ для двух типичных ЖК из ряда алкоксицианобифенилов (50ЦБ и 80ЦБ). Во избежание влияния отрицательных факторов, перечисленных выше, для измерения σ использовали метод висящей капли, кратко описанный далее. Поскольку целью работы было также определение возможных механизмов, ответственных за ход зависимости $\sigma(T)$, измерения проводили как для свободной поверхности ЖК, так и для границы ЖК — изотропная жидкость (глицерин). При этом независимо контролировали ориентацию молекул ЖК на границе (нормальную в первом случае и тангенциальную — во втором). Отметим, что изучение поведения $\sigma(T)$ на границе ЖК — изотропная матрица представляет самостоятельный интерес, поскольку определяет, например, такой необычный эффект, как спонтанное деление капель ЖК [5]; экспериментальные данные в этом направлении представлены лишь для холестерилцеларгоната [6].

Методы исследования

Исследуемые вещества имели следующие структурные формулы:



где $n=5$ и 8 для 50ЦБ и 80ЦБ соответственно. Соединение 50ЦБ обнаруживает одну мезофазу — нематическую (N), 80ЦБ — две: нематическую и смектическую A (SmA). Кроме того, исследование проводили в изотропной (I) фазе указанных соединений.

Поверхностное натяжение определяли методом висющей капли. Капля ЖК формировалась на торце стеклянной трубки, размещенной в медной камере с двумя прозрачными окнами. Термостатирование осуществлялось проточной жидкостью с точностью $0,1^\circ$. Перед началом эксперимента камеру заполняли аргоном или глицерином. Время термостатирования капли составляло 15 мин для каждой выбранной температурной точки. Погрешность в определении σ была 5%.

Поверхностное натяжение определяли по фотографическому изображению профиля капли из соотношения [7]

$$\sigma = \frac{\Delta\rho d_*^3 g}{H}, \quad (1)$$

где $\Delta\rho$ — разность плотностей исследуемой жидкости и окружающей среды; g — ускорение свободного падения; d_* — экваториальный диаметр капли; $1/H=f(d_*/d_0)$ — функция, описывающая форму капли и протабулированная в работе [7]; d_0 — диаметр капли на расстоянии d_* от вершины. При расчетах использовали данные по плотности ρ для ЖК и глицерина, приведенные в работах [8, 9] соответственно.

Результаты исследования

Результаты измерения $\sigma(T)$ приведены на рисунке. Главными особенностями поведения $\sigma(T)$ являются следующие.

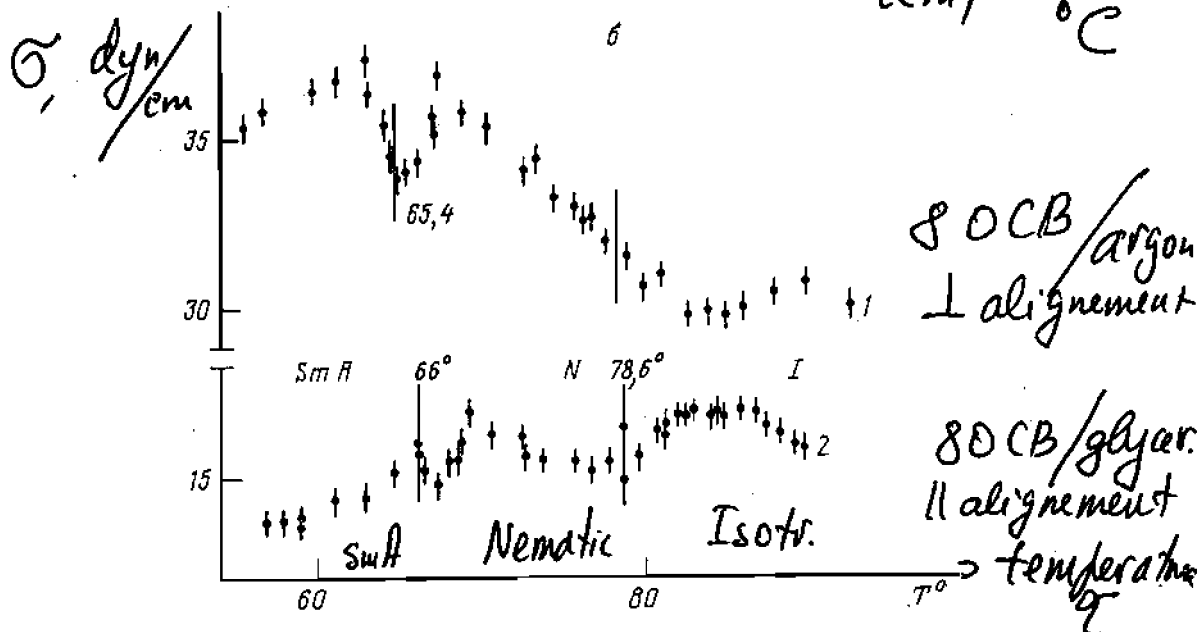
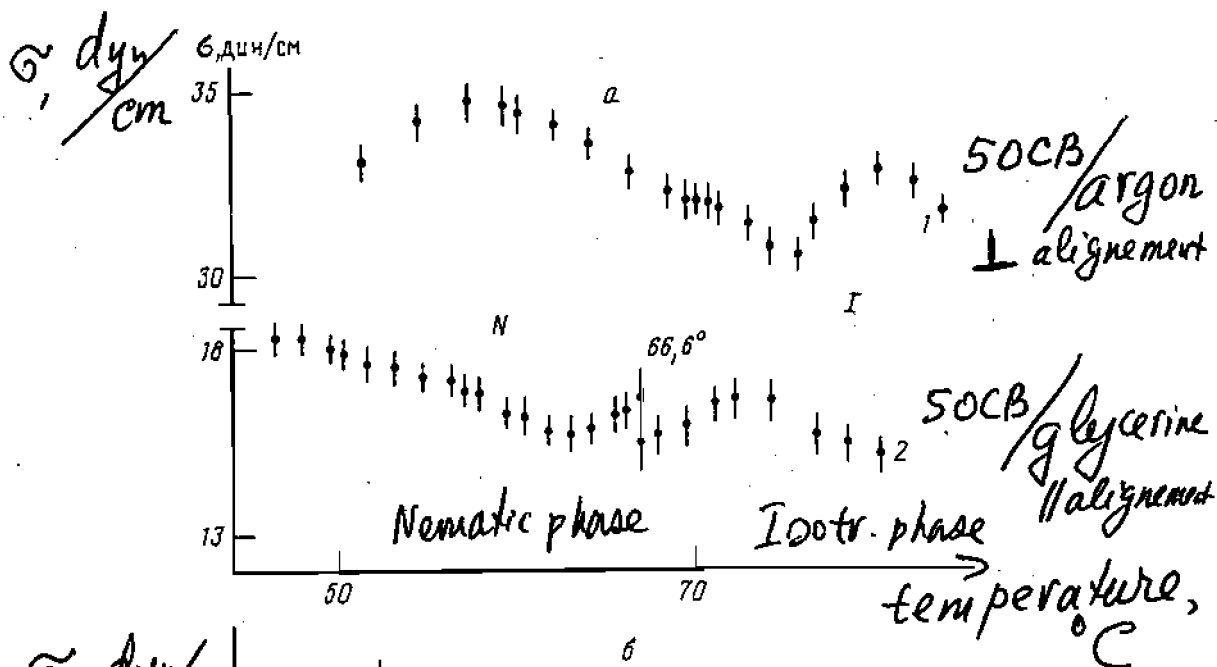
Вдали от температур фазовых переходов в фазах I и N наблюдается обычный для изотропных жидкостей монотонно убывающий ход $\sigma(T)$.

Для глицериновой матрицы в окрестности фазового перехода $I-N$ (при $0 \leq T_{IN}-T \leq 5^\circ$) происходит инверсия знака $d\sigma/dT$ и монотонное убывание $\sigma(T)$ заменяется возрастанием. В точке перехода T_{IN} наблюдается скачок в значении σ , составляющий 2–6%. В случае свободной поверхности инвертированный ход $\sigma(T)$ наблюдается в изотропной фазе, участок с $d\sigma/dT > 0$ отделен от точки T_{IN} температурным интервалом $\sim 7-12^\circ$, а скачок в значении σ в точке T_{IN} не наблюдается вовсе.

При переходе $N-SmA$ также наблюдаются аномалии $\sigma(T)$, заключающиеся в возникновении участков с $d\sigma/dT > 0$. Как видно из рисунка, б, граничные условия не влияют на характер зависимости $\sigma(T)$ в окрестности перехода $N-SmA$. Аналогичная зависимость наблюдалась для холестерилпеларгоната в глицериновой среде при переходе в фазу SmA [6].

Обсуждение результатов

В общем случае перечисленные особенности поведения $\sigma(T)$ могут быть обусловлены тремя причинами. Первая заключается в возможном изменении направления ориентации молекул у поверхности; так как поверхностное натяжение ЖК анизотропно, это должно вызвать изменение измеряемого значения σ [1]. Вторая причина связана с объемным расширением ЖК. Третья причина может сводиться к различию в степени упорядоченности приповерхностных и объемных областей ЖК и неоди-



Зависимость поверхностного натяжения от температуры для 50ЦБ (а) и 80ЦБ (б): 1 — на границе с инертным газом; 2 — на границе с глицерином

наковом изменении этих типов упорядоченности с температурой. Обсудим, какой из трех механизмов является преобладающим.

Направление ориентации молекул ЖК на свободной поверхности определяли с помощью наблюдения в поляризационный микроскоп за текстурами тонких круглых пленок ЖК толщиной 20–30 мкм и диаметром 250 мкм, которые формировались в отверстиях полимерных пластинок. Характер текстуры свидетельствует о нормальной ориентации молекул 50ЦБ и 80ЦБ во всей области существования фаз N и SmA. Аналогичные исследования текстур сферических капель 50ЦБ и 80ЦБ, свободно взвешенных в глицериновой матрице [10], позволили заключить, что на границе с глицерином оба соединения в фазах N и SmA имеют тангенциальную ориентацию.

Как следует из изложенного выше, изменение ориентации молекул ЖК с температурой не может быть причиной аномалий в ходе $\sigma(T)$, поскольку такие изменения не зафиксированы. Более того, даже если бы последние и имели место, то их вклад в значение σ пренебрежимо мал из-за малости анизотропии поверхностного натяжения $\Delta\sigma$ в исследуемых системах; $\Delta\sigma \ll \sigma$, где $\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$; $\sigma_{\parallel}, \sigma_{\perp}$ — поверхностное натяжение при соответственно тангенциальной и нормальной ориентациях ЖК на одной и той же границе. Измеренные значения $\Delta\sigma$ для свободной поверхности фазы N методом работы [11] составили $\sim 10^{-2}$ дин/см, а для границы фазы SmA с глицерином (методом работы [12]) — $\sim 10^{-1}$ дин/см, что в обоих случаях гораздо меньше характерных изменений σ с температурой.

Уменьшение плотности с температурой как для 50ЦБ, так и для 80ЦБ монотонно, за исключением небольшого скачка, не превышающего 0,4% в точке фазового перехода $I-N$ [13]. Поскольку обычно $\sigma \sim \rho$ [14, 15], то следует ожидать уменьшения σ с температурой из-за термического объемного расширения и небольшого скачкообразного уменьшения ρ в точке фазового перехода. Таким образом, обсуждаемый механизм объясняет лишь одну особенность поведения $\sigma(T)$ из числа перечисленных выше, т. е. общее убывание σ с ростом T .

Представляется, что наиболее существенное влияние на ход зависимости $\sigma(T)$ оказывает дополнительное упорядочение приповерхностных областей ЖК и, возможно, глицерина. Действительно, наклон кривой $\sigma(T)$ по определению пропорционален поверхностному избытку энтропии на единицу площади [14, 15]

$$\frac{d\sigma}{dT} = -(S_1 - S_0) \quad (2)$$

(индексы «1» и «0» относятся к поверхностному и объемному состояниям соответственно), что в приближении теории [14, 15] ведет к зависимости

$$\frac{d\sigma}{dT} \sim \int_{-\infty}^{\infty} [\rho(z)\xi^2(z) - \rho_0\xi_0^2 + \rho(z)\eta^2(z) - \rho_0\eta_0^2] dz, \quad (3)$$

где ρ_0, ξ_0 и η_0 — постоянные в объеме значения плотности ЖК, а также параметров ориентационного и трансляционного упорядочения; $\rho(z), \xi(z)$ и $\eta(z)$ — соответствующие значения вблизи границы, зависящие от расстояния z до нее, причем $\rho(-\infty) = \rho_0, \xi(-\infty) = \xi_0, \eta(-\infty) = \eta_0$. Из выражений (2) и (3) следует, что увеличение параметров упорядоченности ξ и η у поверхности по сравнению со значениями ξ_0 и η_0 в объеме способно подавлять «классический» монотонно убывающий ход $\sigma(T)$ и приводить к возрастанию σ с увеличением температуры. В изотропной фазе вдали от точки просветления пространственная делокализация поверхности приводит к обычному отрицательному наклону $\sigma(T)$, что и наблюдается в эксперименте (см. рисунок).

Обсудим некоторые из возможных вариантов упорядоченных состояний у поверхности исследуемых веществ. В фазах N и SmA при тангенциальных граничных условиях следует ожидать возникновения дополнительного трансляционного упорядочения в направлении, перпендикулярном к самой поверхности. Соответствующий параметр трансляционного упорядочения η' при этом будет иметь нулевое значение в объеме и конечное у поверхности. Существование таких приповерхностных трансляционно упорядоченных областей доказано не только для жидкокристаллических [16], но и для изотропных фаз [16, 17]. Помимо трансляционного упорядочения, на границе возможно возникновение и дополнительного ориентационного упорядочения (с $\xi'(z) \neq 0$, но $\xi_0' = 0$ в объеме), вызванного поверхностной поляризацией ЖК. Последняя связана с тем, что молекулы 50ЦБ и 80ЦБ из-за наличия атома кислорода обладают значительным постоянным дипольным моментом ($\sim 1,25D$, см. [18]), имеющим как продольную, так и

поперечную компоненту. В объеме из-за неполярности фаз N и SmA диполи соседних молекул компенсируют друг друга и $\xi'_0 = 0$, однако на границе раздела с полярной средой, какой и является глицерин, поперечные компоненты диполей должны проявлять преимущественную ориентацию и $\xi'(z) \neq 0$. Возникновение описанных выше трансляционного и ориентационного упорядочений вблизи границы раздела может обеспечивать уменьшение S , и, следовательно, появление участков с возрастающим ходом зависимости $\sigma(T)$ (см. рисунок). Разрушение упорядоченных областей не обязано совпадать по температуре с точками фазовых превращений в объеме, что объясняет наличие максимумов на кривой $\sigma(T)$ даже в изотропной фазе.

Аналогичное рассмотрение допускает и ситуация со свободной поверхностью ЖК, характеризующейся нормальной ориентацией молекул. В частности, при нормальной ориентации в фазах I и N возможно возникновение смектических слоев с трансляционной упорядоченностью вдоль направления длинных осей молекул. Существование подобных состояний доказано экспериментально в ряде работ [19–24]. В частности, для додецилпанабифенила, молекулы которого имеют сходную структуру с 50ЦБ и 80ЦБ, в работе [23] обнаружено зарождение приповерхностных модуляций плотности на свободной границе при температурах, превышающих температуру перехода в фазу I на 10° . Этот факт коррелирует с наблюдаемыми максимумами на кривой $\sigma(T)$ в I -фазе 50ЦБ и 80ЦБ (см. рисунок, кривые I). Недавно для самого 80ЦБ [24] доказано существование смектических слоев на свободной поверхности в области существования N -фазы. Смектическое упорядочение проникает в глубину N -фазы на расстоянии от тысяч до нескольких длин молекул 80ЦБ в зависимости от близости температуры образца к точке перехода в фазу SmA . Естественно поэтому ожидать аномального роста $\sigma(T)$ в области перехода $N-SmA$ как следствия трансляционного упорядочения на поверхности и отсутствия такого упорядочения в объеме. Наличие смектических слоев может обеспечить не только трансляционную упорядоченность, но и более высокую степень ориентационного порядка на поверхности по сравнению с объемом, чему также имеются экспериментальные подтверждения (см., например, [25, 26]). Кроме того, при нормальных граничных условиях особую важную значение может иметь поверхностная поляризация 50ЦБ и 80ЦБ, поскольку помимо поперечной составляющей дипольного момента, связанной с наличием атома кислорода, молекулы этих соединений обладают большим продольным дипольным моментом ($\sim 4,3D$, см. [18]), связанным с группой $C=N$. Многообразие физических механизмов, обеспечивающих более высокое упорядочение поверхности раздела по сравнению с объемом, приводит фактически к тому, что в формуле (3) вместо двух параметров порядка $\xi(z)$ и $\eta(z)$ следует рассматривать целый ряд параметров типа $\xi'(z)$ и $\eta'(z)$. Поведение каждого из них с температурой будет определяться конкретным механизмом упорядочения (или их комбинацией) и не обязано совпадать с поведением «объемных» параметров ξ_0 и η_0 . Это обстоятельство может объяснить отмеченные выше особенности поведения $\sigma(T)$.

Выводы. Экспериментально получены температурные зависимости поверхностного натяжения двух жидкокристаллических соединений 50ЦБ и 80ЦБ на свободной поверхности и на границе с глицерином. Показано, что аномалии $\sigma(T)$, заключающиеся в наличии участков с $d\sigma/dt > 0$, качественно могут объясняться существованием приповерхностных упорядоченных состояний различной природы. Для полного понимания поведения $\sigma(T)$ необходимо исследование конкретных механизмов их возникновения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кольяр Ж. Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей. Минск: Изд-во Белорус. ун-та, 1986. 104 с.
2. Gannon M. G., Faber T. E. // Phil. Mag. 1978. V. 37A. P. 117.
3. Krishnaswamy S., Shashidhar R. // Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1976. V. 35. P. 253.
4. Faetti S., Pellechi V. // Phys. Rev. A: Gen. Phys. 1984. V. 30. P. 3241.
5. Лавренко О. Д., Настышкин Ю. А. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 40. С. 242.
6. Лавренко О. Д., Тарахан Л. Н. // Журн. техн. физики. 1986. Т. 56. С. 2071.
7. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
8. Bradshaw M. J., Raynes E. P., Bunning J. D., Faber T. E. // J. Phys. 1985. V. 46. P. 1513.
9. Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. Мищенко К. П., Равдела А. А. Л.: Химия, 1972. 196 с.
10. Воловик Р. Е., Лавренко О. Д. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1983. Т. 85. С. 1997.
11. Proust J. E. // Cristaux Liquides, interfaces et films minces: Thèse de doctorat d'état es sci. phys. Paris: Univ. Paris-Sud, 1977. P. 156.
12. Лавренко О. Д. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1986. Т. 91. С. 1666.
13. Bahadur B. // J. Chem. Phys. 1976. V. 73. P. 235.
14. Croxton C. A. // Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1980. V. 59. P. 219.
15. Croxton C. A. // Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1981. V. 66. P. 223.
16. Horn R. G., Israelsvili J. N., Peres E. J. // J. Phys. 1981. V. 42. P. 39.
17. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978. 400 с.
18. Dozov I., Martinot-Lagarde Ph., Durand G. // J. Phys. Lett. 1983. V. 44. P. 1817.
19. Als-Nielsen J., Christensen F., Pershan P. S. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. P. 1107.
20. Pershan P. S., Als-Nielsen J. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 759.
21. Rosenblatt C. N. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 791.
22. Imura J., Mada H., Kobayashi S. // Phys. Lett. 1984. V. 103A. P. 342.
23. Ocko B. M., Braslau A., Pershan P. S., Als-Nielsen J., Deutsch M. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 94.
24. Pershan P. S., Braslau A., Weiss A. H., Als-Nielsen J. // Phys. Rev. A: Gen. Phys. 1987. V. 35. P. 4800.
25. Proust J. E., Peres E., Ter-Minassian-Saraga L. T. // Coll. Polym. Sci. 1976. V. 254. P. 672.
26. Mada H., Kobayashi S. // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 35. P. 4.

Институт физики
АН УССР, Киев

Поступила в редакцию
20.VI.1988
Принята в печать
26.X.1988

Laurentovich O. D., Tarakhan L. N.

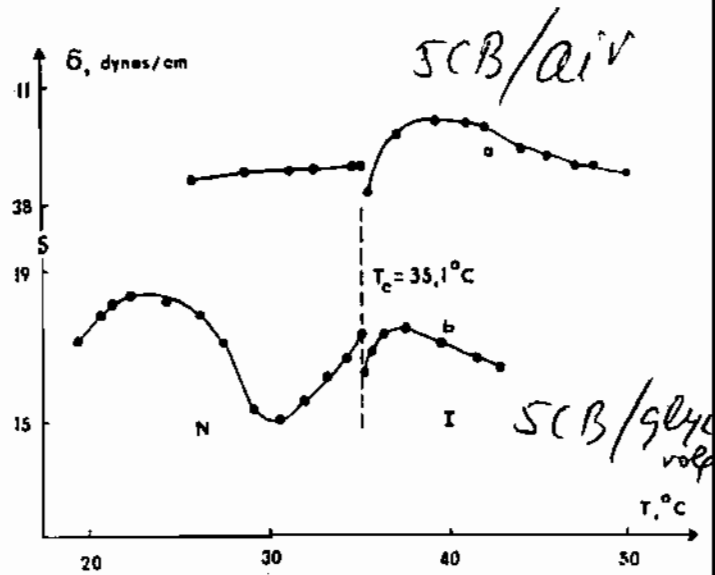
TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE SURFACE TENSION
ON THE LIQUID CRYSTAL—ISOTROPIC LIQUID INTERFACE

The surface tension—temperature characteristics of the 50CB and 80CB have been examined on the free surface and on the liquid crystal— isotropic liquid interface. The surface tension was determined by a pendant drop method. It has been shown that the magnitude of the surface tension and the behaviour of these dependences near nematic— isotropic phase transition point depend upon boundary conditions (normal

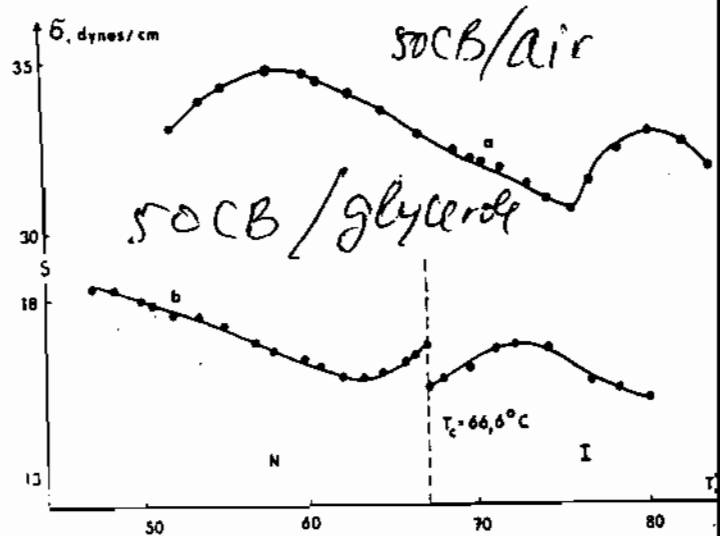
orientation of the molecules at the LC/argon
interface and // orientation at the LC/glyc-
erine interface).

L.N. Tarakhan
and O.D. Lavrentovich,
unpublished (1990)

5CB



50CB



80CB

